

第 6 章

時間相関関数

6.1 基礎事項

古典力学では, 力学変数 $A(t)$ の揺らぎの時間相関関数は, 位相空間分布関数 $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ に関する平均として記述される*.

$$\begin{aligned} C_{\text{cl}}(t) &= \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \\ &= \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) \end{aligned} \quad (6.1)$$

$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$ は, $A(t)$ の平均値 $\langle A \rangle$ からのずれを表す. 上式の位相空間積分の意味は, 次のようになる. まず, 分布関数 $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ に従い, 位相空間の代表点の集団を用意する. これらが, 古典軌跡 $A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ の集団の初期条件となる. それらから, $\delta A(0) \delta A(t)$ の平均を計算する.

熱平衡では, 時間原点の取り方に依存しないはずだから,

$$C_{\text{cl}}(t) = \langle \delta A(t_0) \delta A(t_0 + t) \rangle \quad (6.2)$$

であり, これは t_0 に依らない. それで通常は $t_0 = 0$ と書く. この時間並進対称性のために, $C_{\text{cl}}(t)$ は時間 t に関して偶関数である.

■補足 量子力学的な時間相関関数は, $\delta A(t)$ の Heisenberg 表示に基づき, 熱平衡状態の密度演算子 $\rho_{\text{eq}} = \exp(-H/k_{\text{B}}T)/Q$ で重み付けられた対角和 (Tr) により与えられる. (Q は分配関数)

$$C_{\text{q}}(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \text{Tr}[\rho_{\text{eq}} \delta A e^{iHt/\hbar} \delta A e^{-iHt/\hbar}] \quad (6.3)$$

* 通常は温度一定の熱平衡状態の時間相関関数を扱うので, 正準分布関数 $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Q} \exp(-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_{\text{B}}T)$ とする. H は古典 Hamiltonian, Q は分配関数である. 3.2.2 節参照.

密度演算子については第11章で扱う。上式の熱平均 $\langle \dots \rangle$ は式(5.14)と同じである。

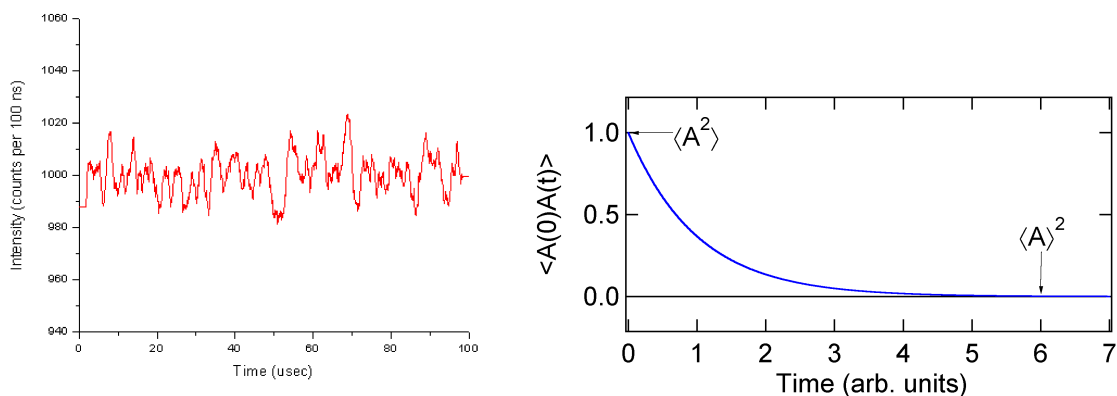
$t = 0$ における時間相関関数は、平均二乗揺らぎを表す。

$$C(0) = \langle \delta A^2 \rangle \geq 0. \quad (6.4)$$

規則的な運動の時間相関関数は減衰しない。時間相関関数が減衰するのは、運動の不規則性や乱雑さのためであり、典型的には、液相で見られるような構造の不均一性に起因する。

$$C(t) \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow \infty) \quad (6.5)$$

このことは、次のように説明される。時間間隔 t が大きくなるにつれ、 $\delta A(0)$ と $\delta A(t)$ は相互の相関を失い、互いに独立に正の値や負の値を取るようになる。よって、 $\delta A(0)\delta A(t) > 0$ と $\delta A(0)\delta A(t) < 0$ の両者がランダムに実現され、平均すると相殺して消えてしまう。言い換えると、時間間隔が大きくなると $A(0)$ と $A(t)$ は「統計的に独立」となり、積の平均は個別の平均値の積に因数分解される。よって、 $C(t) \rightarrow \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle = 0 \times 0 = 0$ となる。個々の分子の運動が規則的であっても、環境などの違いにより、異なる分子の間で振動数が少しずつずれていると、集団平均は減衰する。これは、図2.1で見た干渉による減衰と同じであり、decoherence (コヒーレンス消失) や dephasing (位相喪失) などと呼ばれる。



6.1.1 時間平均

式(6.1)では、古典的統計平均を、位相空間の代表点に関する集団平均として定義した。これに対し、一つの古典軌跡を十分に長い時間追いかけて、その時間平均によって統計平均を計算するという考え方もある。これによると

$$C(t) = \langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt_0 \delta A(t_0)\delta A(t_0 + t) \quad (6.6)$$

となる。上式の積分は、1本の軌跡 $\delta A(t)$ の上で、 t_0 を走査して平均を取ることを意味する。このように、時間平均を位相空間平均 (集団平均) と等しいとする仮定は、エルゴード仮定と呼ばれる。その妥当性や適用条件の解明は未解決とされているが、凝縮系における乱雑 (カオス的) な運動に関しては、直感的に受け入れられるものとされることが多い。

6.2 時間相関関数とスペクトル形状

式 (5.16) において、振動・回転スペクトルが双極子モーメントの時間相関関数で表されることを見た。

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu(t)\mu(0) \rangle e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} C(t)e^{i\omega t} dt \quad (6.7)$$

ここでは、時間相関関数についていくつかの典型的な関数形を仮定し、対応するスペクトル形状を見る。次に、どのような物理的モデルがそれらの関数形を持つ時間相関関数を与えるかについて、簡単な例を見る。電子スペクトルや磁気共鳴スペクトルにおいて観測される「運動による尖鋭化」については、次節で紹介する。

■指数関数型の時間相関関数 最も典型的で単純な時間相関関数は、指数関数

$$C(t) = C(0) e^{-\gamma|t|} \quad (\gamma > 0) \quad (6.8)$$

であろう。これは、Lorentz 関数型のスペクトル形状

$$\sigma(\omega) \propto C(0) \frac{2\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (6.9)$$

を与える。

■Gauss 型の時間相関関数 Gauss 関数の Fourier 変換は、やはり Gauss 関数であるから、時間相関関数

$$C(t) = C(0) e^{-\lambda^2 t^2} \quad (6.10)$$

の与えるスペクトル形状は

$$\sigma(\omega) \propto C(0) e^{-\omega^2/4\lambda^2} \quad (6.11)$$

となる。

■問題 式 (6.9) と (6.11) を確かめよ。

■時間的に振動する時間相関関数 上の2つの典型的な減衰関数に、時間的に振動する因子 $\cos \omega_0 t$ をかけると、減衰振動する時間相関関数が得られる。指数関数型の減衰振動については、

$$C(t) = C(0) e^{-\gamma|t|+i\omega_0 t} \Rightarrow \sigma(\omega) \propto \frac{2\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (6.12)$$

となり、一方、Gauss 関数型の減衰振動の場合は、

$$C(t) = C(0) e^{-\lambda^2 t^2 + i\omega_0 t} \Rightarrow \sigma(\omega) \propto e^{-(\omega - \omega_0)^2 / 4\lambda^2} \quad (6.13)$$

となる。いずれにおいても、振動因子 $\cos \omega_0 t$ は、スペクトルピークの中心を ω_0 へシフトするという効果を持つ。上で用いたパラメータ γ および λ は、時間の逆数の次元を持つ。逆数 γ^{-1} , λ^{-1} を減衰時定数と呼ぶことがある。

6.2.1 Gauss 型時間相関関数の例

次に、時間相関関数が Gauss 型であるような力学モデルの1つを考察しよう。永久双極子を持つ極性分子が、無極性溶媒（あるいは、極性の弱い溶媒）に溶けている希薄溶液を考える。溶質分子と溶媒分子の間の静電的相互作用は弱いので、短い時間スケールにおける溶質分子の運動は、自由回転に近いものと期待できる。言い換えると、溶質分子は溶媒分子に衝突するまでの短い時間だけほぼ自由に回転する。この短時間の運動を「慣性運動 (inertial motion)」と呼ぶ。この運動の角速度を Ω とする。簡単のために、3つの回転軸のうちの1つだけを考えることにする。このとき、双極子の運動の時間相関関数は、次のように計算される。まず、自由回転であるならば、

$$\mu(0)\mu(t) = |\mu|^2 \cos \Omega t \quad (6.14)$$

となる。これの熱平均を取るために、角速度 Ω の分布関数を考える。双極子分子の慣性モーメントを I とすれば、回転の運動エネルギーは $I\Omega^2/2$ なので、角速度が Ω と $\Omega + d\Omega$ の間の値を取る確率は、ボルツマン分布として

$$P(\Omega)d\Omega \propto e^{-E/k_B T} d\Omega = A e^{-I\Omega^2/2k_B T} d\Omega \quad (6.15)$$

となる。規格化定数 A は、条件

$$\int_0^\infty P(\Omega)d\Omega = 1 \quad (6.16)$$

から決定され、 $A = 2(I/2\pi k_B T)^{1/2}$ となる。双極子の時間相関関数は次のように計算され、Gauss 型が得られる。

$$\langle \mu(0)\mu(t) \rangle = \int_0^\infty P(\Omega) |\mu|^2 \cos \Omega t d\Omega = |\mu|^2 e^{-k_B T t^2 / 2I} \quad (6.17)$$

このような Gauss 型の時間相関関数は、分子液体のコンピュータ・シミュレーションにおいて広く観察されている。

6.2.2 指数関数型時間相関関数の例

時間相関関数が指数関数型となる物理系の典型例は、Brown 運動である。Brown 運動は 7 章の主題である。質量 m の Brown 粒子の速度 $v(t)$ が、Langevin 方程式

$$m\dot{v}(t) = -m\gamma v(t) + R(t) \quad (6.18)$$

に従うとする。 γ は摩擦係数、 $R(t)$ はランダムな外力である。

指数関数型の時間相関関数は、次のようにして導かれる。まず、上式の両辺に $v(0)$ を掛け、次に統計平均を取る。

$$\langle v(0)\dot{v}(t) \rangle = -\gamma \langle v(0)v(t) \rangle + \frac{1}{m} \langle v(0)R(t) \rangle \quad (6.19)$$

ここで、速度相関関数を $C(t) = \langle v(0)v(t) \rangle$ とし、速度 v とランダム力 R の間に相関はない、すなわち $\langle v(0)R(t) \rangle = 0$ と仮定する。これにより、

$$\frac{d}{dt}C(t) = -\gamma C(t) \quad (6.20)$$

を得て、その解は指数関数

$$C(t) = C(0) e^{-\gamma t} \quad (6.21)$$

となる。

6.2.3 Brown 振動子モデル

上で考察した Brown 粒子を調和ポテンシャルの下に置いたとすると、運動方程式は次のように変更される。

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x - \gamma \dot{x} + R(t)/m \quad (6.22)$$

これは、Brown 振動子モデルと呼ばれ、凝縮系における分子振動のモデルとして用いられることが多い。両辺に $x(0)$ を掛けて統計平均を取ると、

$$\langle x(0)\ddot{x}(t) \rangle = -\omega_0^2 \langle x(0)x(t) \rangle - \gamma \langle x(0)\dot{x}(t) \rangle + \frac{1}{m} \langle x(0)R(t) \rangle \quad (6.23)$$

よって、時間相関関数 $C(t) = \langle x(0)x(t) \rangle$ は、

$$\ddot{C}(t) + \gamma \dot{C}(t) + \omega_0^2 C(t) = 0 \quad (6.24)$$

を満たす。これは定数係数の線形微分方程式なので、標準的な方法で扱える[†]。解は、 $\omega_1^2 = \omega_0^2 - \gamma^2/4$ として

$$C(t) = C(0)\left(\cos \omega_1 t + \frac{\gamma}{2\omega_1} \sin \omega_1 t\right) e^{-\gamma t/2} \quad (6.25)$$

となる。これは、摩擦係数 γ と振動子の周波数 ω_0 との大小関係に依存して、減衰振動になる場合と単調な減衰となる場合がある。(後者は「過減衰 (over-damped)」と呼ばれる。)

1. $\omega_0^2 > \gamma^2/4$ のとき、すなわち摩擦係数が小さいとき、 $C(t)$ は ω_1 の周波数で振動しながら $2/\gamma$ の緩和時間で減衰する減衰振動となる。
2. $\omega_0^2 = \gamma^2/4$ のとき、 $C(t) = C(0)(1 + \gamma t/2) e^{-\gamma t/2}$ となり、振動を示さない。
3. $\omega_0^2 < \gamma^2/4$ のときは、 ω_1 は虚数となり、 $C(t)$ は2つの指数関数の和になる。

6.3 運動による尖鋭化

前節の前半で、スペクトル形状が時間相関関数の関数形に依存することを見た。指数型と Gauss 型の時間相関関数は、それぞれ Lorentz 型と Gauss 型のスペクトルを与える。その際に用いたのは式 (6.7) であり、電子遷移のない場合であった。本節では、電子遷移を伴うような場合のスペクトルを調べる。基本となる式 (5.31) を再掲する。

$$w(f \leftarrow i) = \frac{1}{\hbar^2} |\tilde{U}_{fi}(\mathbf{R}_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-g_i(t)} e^{i(-\langle \Delta V \rangle_i / \hbar \mp \omega)t} dt$$

$$g_i(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(\tau) \rangle_i$$

振動・回転スペクトルの場合とは異なり、電子スペクトルは時間相関関数を積分した $g_i(t)$ の指数関数の Fourier 変換となる。以下、 $g_i(t)$ の添字の i は省略する。

ここでは、上式の時間相関関数について指数型を仮定する。

$$\langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(t) \rangle = D^2 e^{-|t|/\tau_c} \quad (6.26)$$

D は $\delta \Delta V$ の揺らぎの大きさ、 τ_c は相関時間を表す。このとき、

$$g(t) = \frac{1}{\hbar^2} (D\tau_c)^2 \left(e^{-|t|/\tau_c} + \frac{|t|}{\tau_c} - 1 \right) \quad (6.27)$$

となる。この $g(t)$ から計算されるスペクトル形状は、相関時間 τ_c の大きさに依存して変化する。次の2つの極限で、解析的に解くことが出来る。

[†] 例えば第 8.3 章の補遺 8.8.1 節の Laplace 変換法を適用して見るのも良い練習となるだろう。

■ τ_c が大きい場合 相関時間が長い場合, すなわち $\delta\Delta V$ の変調が遅い場合には, $g(t)$ 中の指数関数を t で展開して 2 次までとる (「短時間近似」). これにより,

$$g(t) \simeq D^2 t^2 / 2\hbar^2 \quad (6.28)$$

となり,

$$\begin{aligned} w(f \leftarrow i) &= \frac{|\tilde{U}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D^2 t^2 / 2\hbar^2} e^{i(-\langle\Delta V\rangle_i / \hbar \mp \omega)t} dt \\ &= \frac{\sqrt{2\pi} |\tilde{U}|^2}{\hbar D} \exp \left[-\frac{\hbar^2 (\omega \mp \langle\Delta V\rangle_i / \hbar)^2}{2D^2} \right] \end{aligned} \quad (6.29)$$

となる. すなわち, 相関時間が長いときには Gauss 型のスペクトルが観測される.

■ τ_c が小さい場合 相関時間が短い, すなわち $\delta\Delta V$ の変調が速い場合には,

$$e^{-|t|/\tau_c} + |t|/\tau_c - 1 \simeq |t|/\tau_c \quad (6.30)$$

のように近似できる (「長時間近似」). この場合, 計算は指数関数の Fourier 変換になり, Lorentz 型のスペクトル

$$\begin{aligned} w(f \leftarrow i) &= \frac{|\tilde{U}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D^2 \tau_c |t| / \hbar^2} e^{i(-\langle\Delta V\rangle_i / \hbar \mp \omega)t} dt \\ &= \frac{|\tilde{U}|^2}{\hbar^2} \frac{2\gamma}{\gamma^2 + (\omega \mp \langle\Delta V\rangle_i / \hbar)^2} \end{aligned} \quad (6.31)$$

を与える. スペクトル幅を表すパラメータ γ は,

$$\gamma = D^2 \tau_c / \hbar^2 \quad (6.32)$$

で定義される.

まとめると, 相関時間 τ_c が長いときには, スペクトル幅は τ_c には依存せず, D で決まる. τ_c が短くなるにつれ, スペクトル幅は τ_c に比例して小さくなる. この種の現象は, 実際に観測されており, 磁気共鳴分光の分野では「運動による尖鋭化 (motional narrowing)」と呼ばれている. また, 幅が変わるだけでなく, 形状も Gauss 型から Lorentz 型に定性的に変化する.

$\Delta V(t)$ は電子遷移エネルギーの時間揺らぎを表す. τ_c が大きくて ΔV の変化が遅い場合には, 電子遷移の起こる間に ΔV は固定されていると見なせる. よって, ΔV の静的な分布が, スペクトル形状に反映される. 式 (6.29) では Gauss 分布となっている.

一方, τ_c が小さい場合には ΔV の揺らぎが速くなり, その分布は電子遷移の時間スケールで平均化されてしまう. よって, スペクトル形状はむしろ相関時間 τ_c で決まるようになる.